

⑪ 公開特許公報 (A) 昭64-38490

⑤ Int.Cl.⁴C 09 K 3/00
B 41 M 5/26
C 09 K 3/00

識別記号

105

庁内整理番号

7537-4H
Y-7265-2H
A-7537-4H

④ 公開 昭和64年(1989)2月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑤ 発明の名称 赤外吸収化合物及びそれを用いた光記録媒体

② 特願 昭62-194597

③ 出願 昭62(1987)8月4日

⑦ 発明者 福井 哲朗 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑦ 発明者 小口 芳弘 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑦ 発明者 菅田 裕之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑦ 発明者 三浦 協 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
 ⑦ 出願人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 ⑦ 代理人 弁理士 丸島儀一

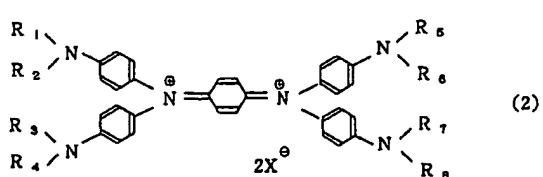
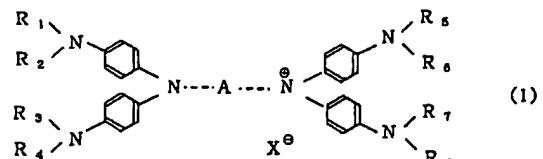
明細書

1. 発明の名称

赤外吸収化合物及びそれを用いた光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)、(2)で表される赤外吸収化合物。



(式中 A は または を示し、アルキル基、ハロゲン、アルコキシ基で置換されていてもよい。X[⊖] は陰イオンを示す。R₁ から R₈ は

炭素数1から8の置換基であり、少なくとも1つはアルコキシアルキル基、アルケニル基あるいはアルキニル基である。)

(2) 有機色素薄膜中に、一般式(1)および/または(2)の化合物を含むことを特徴とする光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は赤外吸収化合物及びそれを利用した光記録媒体である。

特に、光ディスクまたは光カードにおいて、繰り返し再生における耐久性及び耐光性を向上させる赤外吸収化合物及び光記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

一般に、光ディスクおよび光カードは、基体の上に設けた薄い記録層に形成された光学的に検出可能な小さな(例えば、約1μm)ピットをらせん状又は円形および直線状のトラック形態にして高密度情報を記憶することができる。この様なディスクに情報を書き込むには、レーザ感応層の表面に集束

したレーザを走査し、このレーザ光線が照射された表面のみがピットを形成し、このピットをらせん状又は円形および直線状トラックの形態で形成する。レーザ感応層は、レーザ・エネルギーを吸収して光学的に検出可能なピットを形成できる。例えば、ヒートモード記録方式では、レーザ感応層は熱エネルギーを吸収し、その個所に蒸発又は融解により小さな凹部(ピット)を形成できる。また、別のヒートモード記録方式では、照射されたレーザ・エネルギーの吸収により、その個所に光学的に検出可能な濃度差を有するピットを形成できる。

ここで、反射率の高い記録層として有機色素薄膜を用いることにより、記録ピットの光学的コントラストを高く設定することができる。例えば、有機色素薄膜として、レーザ光に対する光吸収の大きいポリメチレン系色素、アズレン系色素、シアニン系色素、ビリリウム系色素等を用いると、金属光沢(反射率10~50%)を示す光吸收反射膜が得られ、レーザ記録が可能で反射読み出しが可能な光学

記録媒体になる。特にレーザ光源として発振波長700~800nmの半導体レーザを用いると装置の小型化、低コスト化が可能となる利点を有している。しかしながら、有機色素薄膜は、一般に熱および光に対して、物質変化しやすい等の原因から、記録再生特性および保存安定性が低下するという問題があった。

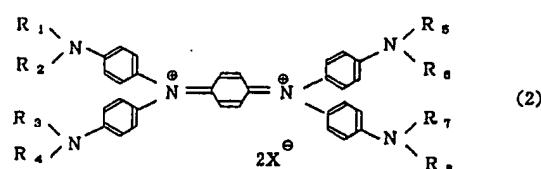
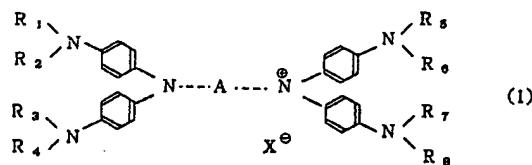
このような問題に対し、すでに特開昭60-236131号にトリアリールアミン系化合物のアミニウム塩、あるいはジイモニウム塩を含有させる方法が提案されている。

[発明が解決しようとしている問題点]

本発明の目的とするところは、従来のものよりも耐光性およびくり返し再生耐久性を向上させ、しかも溶剤溶解性の良い生産性に優れた赤外吸収化合物及びそれを用いた耐光性、くり返し再生耐久性のある光記録媒体を提供することにある。

[問題点を解決するための手段及び作用]

すなわち本発明の赤外吸収化合物は、下記一般式(1)または(2)で示される。



ここでAは-または-を示し、これらはアルキル基、ハロゲン、アルコキシ基で置換されていてもよい。X⁺は陰イオンを示す。

R₁からR₈は炭素数1から8の置換基であり、少なくとも1つ以上はアルコキシアルキル基、アルケニル基あるいはアルキニル基である。

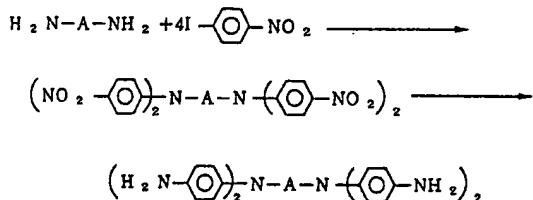
X⁺は、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、過塩素酸塩イオン、硝酸塩イオン、ベンゼンスルホン酸塩イオン、P-トルエンスルホン

酸塩イオン、メチル硫酸塩イオン、エチル硫酸塩イオン、プロピル硫酸塩イオン、テトラフルオロホウ酸塩イオン、テトラフェニルホウ酸塩イオン、ヘキサフルオリン酸塩イオン、ベンゼンスルフィン酸塩イオン、酢酸塩イオン、トリフルオロ酢酸塩イオン、プロピオン酢酸塩イオン、安息香酸塩イオン、シユウ酸塩イオン、コハク酸塩イオン、マロン酸塩イオン、オレイン酸塩イオン、ステアリン酸塩イオン、クエン酸塩イオン、一水素ニリニ酸塩イオン、二水素ニリニ酸塩イオン、ベンタクロロスズ酸塩イオン、クロロスルホン酸塩イオン、フルオロスルホン酸塩イオン、トリフルオロメタンスルホン酸塩イオン、ヘキサフルオロヒ酸塩イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸塩イオン、モリブデン酸塩イオン、タンゲステン酸塩イオン、チタン酸塩イオン、ジルコン酸塩イオンなどの陰イオンを表わす。

R₁からR₈の置換基は、炭素数1から8の直鎖あるいは分岐アルキル基で、それぞれ同じであっても異っていても良いが、少なくとも1つはアルコ

キシアルキル基、アルケニル基あるいはアルキニル基である。

本化合物の製造方法は、米国特許明細書第3251881、米国特許明細書第3575871、米国特許明細書第3484467および特開昭61-69991号等に記載された方法を利用することが出来、次の過程により製造出来る。



上記ウルマン反応及び還元反応により得たアミノ体を選択的置換化によりアルキル化、アルケニル化あるいはアルキニル化したのち、酸化反応により最終生成物を得ることが出来る。

本発明による赤外吸収化合物は、アルコキシル基、アルケニル基あるいはアルキニル基を構造中に持ち、それらの極性のためか溶剤溶解性にも優れる。

次に本発明による一般式(1)及び(2)の化合物の具体例を挙げる。簡略化のために(1)式で表わされる化合物をA、X、(R₁ R₂) (R₃ R₄) (R₅ R₆) (R₇ R₈)、(2)式で表わされる化合物をX、(R₁ R₂) (R₃ R₄) (R₅ R₆) (R₇ R₈)と表記する。例えば(1)式でAがでX[⊖]がClO₄[⊖]でR₁がCH₂CH₂OCH₃でR₂からR₆がC₃H₇である場合、 ClO₄[⊖] (C₃H₇ C₃H₇)₃ (C₃H₇CH₂CH₂OCH₃)₃と表記する。また(2)式でX[⊖]がClO₄[⊖]でR₁からR₆がメトキシエチル基である場合、ClO₄[⊖] (CH₂CH₂OCH₃ CH₂CH₂OCH₃)₄と表記する。

(以

アルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、2-メトキシプロピル、4-メトキシプロピル、3-メトキシブチル、2-メトキシブチル、5-メトキシベンチル、4-メトキシベンチル、3-メトキシベンチル、2-メトキシベンチル、6-メトキシヘキシル、エトキシメチル、2-エトキシエチル、3-エトキシプロピル、2-エトキシプロピル、4-エトキシブチル、3-エトキシブチル、5-エトキシヘキシル、プロポキシメチル、2-プロポキシエチル、3-プロポキシプロピル、4-プロポキシブチル、5-プロポキシベンチルなどの直鎖あるいは分歧状アルコキシアルキルである。

アルケニル基としては、アリル、ブテニル、ベンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、メタクリル、ペンタジエニル、ヘキサジエニルなどの直鎖状あるいは分歧状アルケニルである。

アルキニル基としては、プロパギル、3-ブチニル、4-ペンチニル、5-ヘキシニルなどである。

化合物No.

1-1  ClO₄[⊖] (C₃H₇C₃H₇)₃ (C₃H₇CH₂CH₂OCH₃)

1-2  ClO₄[⊖] (C₄H₉C₄H₉)₃ (C₄H₉CH₂CH₂OCH₃)

1-3  ClO₄[⊖] (C₅H₁₁C₅H₁₁)₃ (C₅H₁₁CH₂CH₂OCH₃)

1-4  ClO₄[⊖] (CH₂CH₂OCH₃ CH₂CH₂OCH₃)₄

1-5  AsF₆⁻ (C₃H₇C₃H₇)₃ (C₃H₇CH₂CH₂OCH₃)

1-6  AsF₆⁻ (C₄H₉C₄H₉)₃ (C₄H₉CH₂CH₂OCH₃)

1-7  BF₄⁻ (CH₂CH₂OCH₃ CH₂CH₂OCH₃)₄

1-8  ClO₄[⊖] (C₃H₇C₃H₇)₃ (C₃H₇CH₂CH₂OC₂H₅)

1-9  ClO₄[⊖] (C₄H₉C₄H₉)₃ (C₄H₉CH₂CH₂OC₂H₅)

1-10		, C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄
1-11		, AsF ₆ , (CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄
1-12		, C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH=CH ₂)
1-13		, C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₄
1-14		, AsF ₆ , (CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₄
1-15		, C ₆ O ₄ , (C ₃ H ₇ C ₃ H ₇) ₃ (C ₃ H ₇ CH ₂ C=CH ₂) CH ₃
1-16		, C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ C=CH ₂) CH ₃
1-17		, AsF ₆ , (C ₃ H ₇ C ₃ H ₇) ₃ (C ₃ H ₇ CH ₂ C=CH ₂) CH ₃
1-18		, AsF ₆ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ C=CH ₂) CH ₃

1-19		, C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ C≡CH) ₄
1-20		, AsF ₆ , (CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₄
1-21		, C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH ₂ OCH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₄
1-22		, AsF ₆ , (CH ₂ CH ₂ OCH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₄
1-23		, C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄
1-24		, C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄
1-25		, C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH=CH ₂) ₄
1-26		, AsF ₆ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄

2-1	C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH ₂ OCH ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₄
2-2	C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂ OCH ₃)
2-3	C ₆ O ₄ , (C ₅ H ₁₁ C ₅ H ₁₁) ₃ (C ₅ H ₁₁ CH ₂ CH ₂ OCH ₃)
2-4	C ₆ O ₄ , (C ₃ H ₇ C ₃ H ₇) ₃ (C ₃ H ₇ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅)
2-5	C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH ₂ C ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄
2-6	AsF ₆ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH ₂ OCH ₃)
2-7	AsF ₆ , (C ₃ H ₇ C ₃ H ₇) ₃ (C ₃ H ₇ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅)
2-8	AsF ₆ , (CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅ CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅) ₄
2-9	C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH=CH ₂)
2-10	C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₄
2-11	AsF ₆ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH=CH ₂)
2-12	AsF ₆ , (C ₅ H ₁₁ C ₅ H ₁₁) ₃ (C ₅ H ₁₁ CH ₂ CH=CH ₂)
2-13	AsF ₆ , (CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₄
2-14	B ₂ F ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ CH=CH ₂)
2-15	C ₆ O ₄ , (C ₃ H ₇ C ₃ H ₇) ₃ (C ₃ H ₇ CH ₂ C=CH ₂) CH ₃
2-16	AsF ₆ , (C ₃ H ₇ C ₃ H ₇) ₃ (C ₃ H ₇ CH ₂ C=CH ₂) CH ₃
2-17	C ₆ O ₄ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ C≡CH)
2-18	AsF ₆ , (C ₄ H ₉ C ₄ H ₉) ₃ (C ₄ H ₉ CH ₂ C≡CH)
2-19	C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH=C ₂ CH ₂ C≡CH) ₄
2-20	C ₆ O ₄ , (CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂) ₄

このようなアミニウム塩化合物あるいはジイモニウム塩化合物は、極大吸収波長が900 nm以上にあり、吸光係数も数万から十数万程度と大きい吸収ピークを持つ。

この様な化合物は光記録媒体の材料としての用途以外に断熱フィルム、サングラス等に使われる。

光記録媒体として、これらの化合物と併用される近赤外吸収色素としては、一般的に知られている色素が用いられ、例えばシアニン系色素、メロシアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、アズレニウム系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、ピリリウム系色素、フタロシアニン系色素などがある。

これらの色素に対して前記一般式(1)のアミニウム塩化合物または一般式(2)のジイモニウム塩化合物の添加量は、全固形分を基準として記録層に対して1~60重量%、好ましくは5~40重量%、より好ましくは10~30重量%が適当である。

これらの化合物以外に、記録層中にバインダーを含有させても良い。バインダーとしては例えば、

ニトロセルロース、リン酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオノン酸セルロース、酪酸セルロース、ミリスチン酸セルロース、バリミチン酸セルロース、酢酸・プロピオノン酸セルロース、酢酸・酪酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エチルセルロース、プロビルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニアルコール、ポリビニルビロリドンなどのビニル樹脂類、ステレン-ブタジエンコポリマー、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ステレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマーなどの共重合樹脂類、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレン-コ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンカーボネート)、ポリ(エチ

使用される材料は無機化合物、金属あるいは有機高分子化合物が主に用いられる。無機化合物としては例えば SiO_2 、 MgF_2 、 SiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 TiN 、 SiN など、金属としては例えば Zn 、 Cu 、 Ni 、 Al 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Cd などを、有機高分子化合物としてはアイオノマー樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、エポキシ樹脂、シランカツブリング剤などを用いることが出来る。

基板としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミドなどのプラスチック、ガラスあるいは金属類などを用いることができる。

塗工の際に使用できる有機溶剤は、分散状態とするか、あるいは溶解状態にするかによって異なるが、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、 N,N -ジメチルホルムアミド、 N,N -ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ジメチル

レンジオキシ-3,3'-(エニレンチオカーボネート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-コ-テレフタレート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4'-sec-ブチリデンジフェニレンカーボネート)、ポリ(4,4'-イソプロピリデンジフェニレンカーボネート-ブロツク-オキシエチレン)などのポリアリレート樹脂類、あるいはポリアミド類、ポリイミド類、エポキシ樹脂類、フェノール樹脂類、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレンなどのポリオレフィン類などを用いることができる。

また、記録層中に界面活性剤、帯電防止剤、安定剤、分散散難燃剤、滑剤、可塑剤などが含有されていてもよい。

また、記録層と基板の間に下引き層、記録層の上に保護層を設けても良い。

下引き層としては、耐溶剤性付与、反射率の向上、あるいはくり返し再生の向上などのために保護層はキズ、ホコリ、汚れなどからの保護および記録層の環境安定性などのために用いられる。これらに

スルホキシなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロルエチレンなどの脂肪族ハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン芳香族類あるいは n -ヘキサン、シクロヘキサノリグロインなどの脂肪族炭化水素類などを用いることができる。

塗工は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法などのコーティング法を用いて行うことができる。

このような溶剤を用いて形成される記録層の膜厚は $50\text{ \AA} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、好みしくは $200\text{ \AA} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ が適当である。

〔実施例〕

次に本発明における実施例を挙げて説明する。

<合成例1>

P-フェニレンジアミン 0.1 モル、P-ニトロヨードベンゼン 0.6 モル、無水炭酸カリウム 0.25 モル、銅粉 2 部を 150 部のジメチルホルムアミド中攪拌下還流を 4 日間行った。反応後、反応混合物をロ過し、ロ物をジメチルホルムアミド、水、アセトンでよく洗浄したのち乾燥した。赤褐色のテトラキス(P-ニトロフェニル) - P-フェニレンジアミンを 30 部得た。

上記で得た化合物 25 部を 100 部のジメチルホルムアミドパラジウム-カーボン水添触媒 1 部とともにオートクレーブ中に加え水素ガスを 5.0 Kg/cm² にかけ 90°C ~ 100°C 下で水素吸収が止まるまで攪拌した。

反応後反応液をロ過、ロ物をジメチルホルムアミドで洗ったのち、ロ液を 350 部の氷水にあけた。しばらく攪拌したのち、沈殿物をロ取した。エタノールジメチルホルムアミド混合溶媒で再結晶を行い、テトラキス(P-アミノフェニル) - P

このように合成した 1-4 は、吸収極大波長が
及び
1258 nm ~~吸光率 957 nm~~ の赤外部に大きな吸収領域をもつ化合物であった。

<2-1の合成>

1-4 の合成に使ったテトラキス(ジメトキシエチルアミノフェニル)フェニレンジアミン 1 部をアセトン 20 部中に分散させ、攪拌下 2 倍モルの過塩素酸銀を加えた。室温下 1 時間反応させたのち、析出した銀をロ別し、ロ液をイソプロピルエーテルで稀釈し放置し、析出結晶をロ取した。0.55 部の析出結晶をロ取した。

以上説明した例はアニオンが過塩素酸の場合であるが、他のアニオンにする場合は、それに相当する銀塩を用いることにより容易に目的とする化合物を得ることが出来る。例えば、AgSbF₆、AgBF₄、AgSO₄、AgNO₃、AgSO₃C₆H₄CH₃、AgSO₃CF₃などの銀塩を用いることが出来る。

また、この他に、電解酸化により得ることも出来る。

次に一般式(1) および(2) で表される赤外吸収化合物を光記録材料として利用した実施例について述べる。

一フエニレンジアミン 14 部を得た。高速液クロ分析により純度は 98.7% であった。

NMR (d₆-DMSO) 分析により δ 3.37 ppm に 8H 分のアミノ基の吸収、δ 6.38 ~ 6.50 ppm にブロードなダブレットの 20H 分の芳香族環の吸収を測定した。

<1-4の合成>

上記アミノ体 3 部をジメチルホルムアミド 18 部、無水炭酸水素ナトリウム 0.7 部、2-メトキシエチルプロマイドを 3.9 部とともに 100°C ~ 130°C で加熱攪拌をした。36 時間反応後、反応液を氷水 100 部にあけ、酢酸エチルで抽出した。乾燥後、シリカゲルカラムで精製した。取得量 3.4 部赤外吸光分析によりアミノ基の NH 伸縮振動による吸収の消失を確認した。

この化合物 1 部をアセトン 20 部中に分散させ、攪拌下、当モルの過塩素酸銀を加えた。室温下 1 時間反応させたのち、析出した銀をロ別し、ロ液をイソプロピルエーテルで稀釈し放置し、析出結晶をロ取した。取得量 0.7 部

<実施例1>

直径 130 mm φ、厚さ 1.2 mm の PMMA 基板上に 50 μ のプレグループを設け、その上にポリメチル色素(日本化薬製 IR-820)の有機色素と前記赤外吸収化合物 No 1-4 を重量比 90 : 10 で 1,2-ジクロロエタンに溶解させた液をスピンドルにより 800 Å の記録層を設けた。こうして得た媒体の内周側と外周側に 0.3 mm のスペーサーをはさみ紫外線接着剤で他の PMMA 基板と貼合せエーサンドイッチ構造の光記録媒体を得た。

これを 1800 rpm に回転させ、830 nm の半導体レーザーを用いて基板側より記録パワー 6 mW、記録周波数 2 MHz でスポット径 1.5 μm φ の書き込みを行った。次に、読み出しパワー 0.9 mW で再生し、C/N 比をスペクトル解析により測定した。続いて、10 万回の読み出し(再生くり返し)を行った後の C/N 比を測定した。

更に、前記条件で作成した記録媒体に 1 kW/m² のキセノンランプ光を 100 時間照射し耐光安定性試験を行い、反射率および C/N 比を測定した。結果を表-1 に示す。

表 - 1

初期		再生くり返し後		耐光試験後	
反射率 (%)	C/N (dB)	C/N (dB)	反射率 (%)	C/N (dB)	
24.8	57	55	22.8	54	

<実施例2>

実施例1と同様の基板上に、実施例1と同様な方法で、1-グアイアズレニル-5-(6'-t-ブチル-4,8-ジメチルアズレニル)-2,4-ペントジエノール・パークロレイトとN-1-20の赤外吸収化合物の重量比90:10の溶液により記録層を設けた。

こうして得た光学記録媒体で実施例1と同じ試験をした。結果を表-2に示す。

表 - 2

初期		再生くり返し後		耐光試験後	
反射率 (%)	C/N (dB)	C/N (dB)	反射率 (%)	C/N (dB)	
27.8	54	54	23.3	51	

<実施例3~6>

実施例1と同様に表-3の組成からなる光学記録媒体を作成し、実施例1と同様の試験を行った。結果を表-4に示す。

評価した。結果を表-4に示す。

<比較例3~5>

実施例2から4において赤外吸収化合物を用いなかった以外は実施例と同様に光学記録媒体を作製し評価した。結果を表-4に示す。

表 - 4

No.	初期	再生くり返し	耐光試験後	
	反射率 (%) C/N (dB)	C/N (dB)	反射率 (%)	C/N (dB)
実施例				
3	25.0	54	53	20.7 49
4	25.5	55	53	21.2 52
5	27.1	52	52	22.1 50
6	34.6	53	50	22.6 48
比較例				
1	25.0	57	55	22.5 53
2	24.8	56	55	21.8 52
3	28.1	54	51	18.4 40
4	24.7	54	49	16.3 38
5	25.8	55	48	16.9 39

表 - 3

実施例 No.	色 素	赤外吸収 化合物 No.	重 量 比
3	(p-ジエチルアミノフェニル)- -(フェニル)メチレン-1-シクロペンテ-2-ニル-3-(p-ジエチルアミノフェニル) (フェニル)カルボニウム・パークロレイト	1-7	90:10
4	1,5-ビス(ジエチルアミノフェニル)-1,5-ジフェニル-2,4-ペントジエノール・パークロレイト	2-18	90:10
5	1,5-ジグアイアズレニル-2,4-ペントジエノール・パークロレイト	2-10	80:20
6	1,1'-ジメトキシエチル-3,3',3'-テトラメチル-2,2'-(イソトリカルボシアニン・パークロレイト	2-13	70:30

<比較例1~2>

実施例1において赤外吸収化合物をN,N,N',N'-テトラキス(p-ジノルマルブチルアミノフェニル)-p-フェニレンジアミンのアミニウム過塩素酸塩及びジイモニウム過塩素酸塩にかえた以外は、実施例1と同様に光学記録媒体を作製し

<実施例7~11>

ウォーレットサイズの厚さ0.4mmポリカーボネート(以下「PC」と略記)基板上に熱プレス法によりプレグループを設け、その上に下記表-5に示す有機系色素および赤外吸収化合物をジアセトンアルコール中に混合させた液をバーコート法により塗布した後、乾燥して850Åの記録層を得た。さらにその上にエチレン-酢ビドライフィルムを介してウォーレットサイズの厚さ0.3mmPC基板と熱ロール法により密着構造の光学記録媒体を作製した。

こうして作製した実施例の光学的記録媒体をX-Y方向に駆動するステージ上に取り付け、発振波長830nmの半導体レーザを用いて厚さ0.4mmのPC基板側より有機薄膜記録層にスポットサイズ3.0μmφ、記録パワー4.0mWで記録パルス80μsecでY軸方向に情報を書き込み、読み出しパワー0.4mWで再生し、そのコントラスト比($\frac{A-B}{A}$: A→未記録部の信号強度、B→記録部の信号強度)を測定した。

さらに、前記条件で作製した同一記録媒体を実施例1と同様の条件の耐光安定性試験を行い、その後の反射率およびコントラスト比を測定した。その結果を表-6に示す。

表-5

実施例No.	有機系色素	赤外吸収化合物No.	重量比
7	IR-820(日本化薬製)	1-13	80:20
8	IR-820(日本化薬製)	1-10	85:15
9	1,5-ビス(ジプロピルアミノフェニル)-1,5-ジフェニル-2,4-ペンタジエノール・バークロレイト	1-22	70:30
10	(p-ジメチルアミノフェニル)- (p-トリル)メチレン-1-シクロベンテ-フエニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)- (p-トリル)カルボニウム・バーカロレイト	2-5	80:20
11	1,1'-ジメトキシエチル-3,3',3'-テトラメチル-2,2'-インドトリカルボシアニン・バーカロレイト	2-20	70:30

<比較例6~9>

実施例7,9,10,11において赤外吸収化合物をテトラキス(p-ジノルマルチルアミノフェニル)フェニレンジイモニウムのテトラフルオロボレートにかえた以外は実施例と同様に光学記録媒体を作製し、評価した。結果を表-6に示す。

表-6

No.	初期	耐光試験後		
		反射率(%)	コントラスト比	反射率(%)
実施例7	15.0	0.82	12.8	0.77
	" 8	0.82	13.1	0.79
	" 9	0.80	13.0	0.76
実施例10	15.1	0.83	13.3	0.77
	" 11	0.85	13.7	0.75
	" 12	0.83	13.5	0.71
比較例6	14.8	0.82	12.5	0.71
	" 7	0.82	11.8	0.70
	" 8	0.84	12.2	0.73
比較例11	18.3	0.86	12.1	0.71
	" 9	0.86	12.1	0.71

〔発明の効果〕

以上、説明したように、一般式(1)および(2)で表わされる化合物は赤外部に大きな吸収領域を持ち、簡便に合成することが出来、また光記録媒体として利用した場合に、くり返し再生における耐久性及び耐光安定性を著しく増した媒体を提供することが可能となった。

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸島儀一

